

File 347: JAPIO Nov 1976-2004/Nov (Updated 050309)

(c) 2005 JPO & JAPIO

\*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.  
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

04555906    \*\*Image available\*\*  
CARBON NANOTUBE ENCLOSING FOREIGN SUBSTANCE AND ITS PRODUCTION

PUB. NO. :        06-227806 [JP 6227806 A]  
PUBLISHED:        August 16, 1994 (19940816)  
INVENTOR(s) :     AJIYAYAN PARIKERU  
                 IJIMA SUMIO  
APPLICANT(s) :    NEC CORP [000423] (A Japanese Company or Corporation), JP  
                 (Japan)  
APPL. NO. :        04-341747 [JP 92341747]  
FILED:            December 22, 1992 (19921222)  
INTL CLASS:        [5] C01B-031/02; C01B-031/02; C01G-001/00; D01F-009/127;  
                 H01B-001/06; H01L-039/00  
JAPIO CLASS:       13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 15.1  
                 (FIBERS -- Yarns & Ropes); 41.1 (MATERIALS -- Conductive  
                 Materials); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)  
JAPIO KEYWORD:    R006 (SUPERCONDUCTIVITY)  
JOURNAL:           Section C, Section No. 1274, Vol. 18, No. 601, Pg. 62,  
                 November 16, 1994 (19941116)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To enable the introduction of a foreign substance from the tip of a carbon nanotube by depositing the vapor of the foreign substance on the tip of the carbon nanotube and introducing the foreign substance into a hollow hole present in the center of the tube according to the thermal diffusion.

CONSTITUTION: The vapor of a substance other than carbon, e. g. lead 2 is deposited on the tip of a carbon nanotube 1 and further introduced from the tip of the carbon nanotube 1 into a hollow hole present in the center of the tube according the thermal diffusion. Thereby, the carbon nanotube enclosing the foreign substance is produced. A metal, a superconductor, a semiconductor, a magnetic substance, an organic molecule, a gas, an alkaline metal, etc., are cited as the substance to be enclosed therein. The carbon nanotube enclosing the foreign substance can be expected of practical use as a basic material for devices using a quantum size phenomenon produced within a nanometer region, a basic element for electronic elements having ultrahigh mobility or a high-density recording material reflecting the completeness of the structure of the carbon nanotube or a new electronic material and further application as a new material in the chemical industrial aspects.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-227806

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z			
	Z A A			
C 0 1 G 1/00	S			
D 0 1 F 9/127		7199-3B		
H 0 1 B 1/06	Z	7244-5G		

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-341747

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 アジャーン・パリケル

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72)発明者 飯島 澄男

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

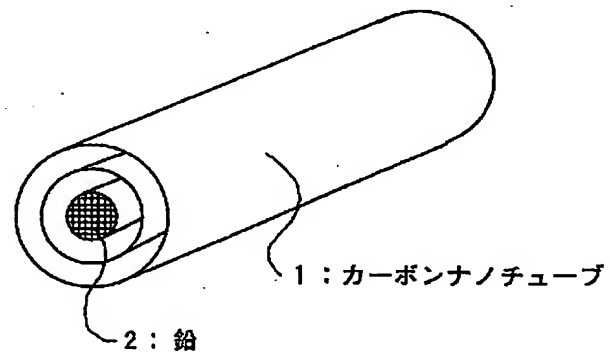
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 異物質内包カーボンナノチューブとその製造方法

(57)【要約】

【目的】 炭素以外の物質を、入れ子構造のカーボンナノチューブの中心部にある中空の穴に、導入したことを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブという新材料とその製造方法とを提供する。

【構成】 カーボンナノチューブの先端に異物質又はその化合物を蒸着あるいは接触させた状態で、加熱処理することにより、カーボンナノチューブと異物質との反応を利用してカーボンナノチューブの先端を開き、さらに入れ子構造のカーボンナノチューブの中心部にある中空の穴の中に異物質を詰め込んだ、異物質内包カーボンナノチューブと称する新物質。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 入れ子構造のカーボンナノチューブの中心にある中空の穴に、炭素以外の物質が内包されたことを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項2】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノチューブにおいて、内包される物質が金属あるいは超伝導体であることを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項3】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノチューブにおいて、内包される物質が半導体であることを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項4】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノチューブにおいて、内包される物質が磁性体であることを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項5】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノチューブにおいて、内包される物質が有機分子である事を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項6】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノチューブにおいて、内包される物質が気体であり、この気体分子がナノチューブの内壁に吸着している事を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項7】 請求項2記載の異物質内包カーボンナノチューブにおいて、内包される物質がアルカリ金属であることを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項8】 請求項1-7記載の異物質内包カーボンナノチューブの製造方法であって、炭素以外の物質をカーボンナノチューブの先端に蒸着し、さらに熱拡散によりカーボンナノチューブの先端からチューブの中心にある中空の穴に導入する事を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項9】 請求項8記載の異物質内包カーボンナノチューブの製造方法であって、カーボンナノチューブを、酸素、オゾン、水素、原子状水素などに接触させると同時にあるいはその後、炭素以外の物質をカーボンナノチューブの中心にある中空の穴に導入する事を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項10】 請求項8記載の異物質内包カーボンナノチューブの製造方法であって、カーボンナノチューブに直流高電圧を印加してコロナ放電を起こすと同時にあるいはその後、炭素以外の物質をカーボンナノチューブの中心にある中空の穴に導入する事を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項11】 請求項1-7記載の異物質内包カーボンナノチューブの製造方法であって、炭素以外の物質をガス状の化合物で高温でカーボンナノチューブに作用させて物質を導入する事を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項12】 請求項11記載の異物質内包カーボンナノチューブの製造方法であって、用いるガス状の化合物がジシランガスであることを特徴とする異物質内包

カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項13】 請求項11記載の異物質内包カーボンナノチューブの製造方法であって、用いるガス状の化合物がアルシンとトリエチルガリウムの混合物であることを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項14】 請求項11-13記載の異物質内包カーボンナノチューブの製造方法であって、ガス状の化合物をカーボンナノチューブに作用させるときに、同時に光を照射する事を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ナノメートルサイズを有する微細繊維形状のカーボンナノチューブの中心部にある中空の穴の中に異物質が入った異物質内包カーボンナノチューブとその製造方法に関するもので、エレクトロニクス産業ならびに化学工業などの広い分野で使用される可能性を秘めた新材料とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、グラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が1個、または数個入れ子状に配列した繊維状構造を有し、その直径がナノメートルオーダーのサイズの極めて微小な物質である。これまで、直径がミクロンサイズ以上の炭素繊維は古くから知られていたが、直径がナノメートル領域のチューブは1991年の報告[ネイチャー誌(Nature)1991年、354巻、pp. 56-58]によりはじめて明らかにされ、世界中から1次元導電線、触媒、および超強化構造体材料として大きな注目を集めてきた。特に、カーボンナノチューブの入れ子状態を形作る1つ1つの炭素チューブの電気物性が調べられ(フィジカルレビューレター誌(Physical Review Letter)、1992年、68巻、pp-1579-1581)、その直径とらせん構造のピッチに依存して、カーボンナノチューブの電気特性が、金属から種々の大きさのバンドギャップをもつ半導体まで変化することが明らかにされたことが、この物質の大きな魅力となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このようにカーボンナノチューブ自体が、魅力溢れる新素材として注目されてきた。しかしながら、これまでカーボンナノチューブ自体をそのまま吸着剤に用いたり、または他の材料と混合した複合材料として用いる考えは、ときどき議論されることはあったが、カーボンナノチューブを基本にした新材料およびその製法に関しては見いだされていないのが現状である。

【0004】本発明は、カーボンナノチューブの構造を

基本として、新しい素材を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかるカーボンナノチューブの構造に注目して鋭意検討を進めた結果、カーボンナノチューブの先端と炭素と異なる物質の融液との選択的反応を利用してカーボンナノチューブの先端から異物質を導入することに成功し、また固体状態の融点が高い物質でもその水素化物等のガス状の化合物を使用すれば容易にカーボンナノチューブの先端から異物質を導入できる事を見だし、新素材である異物質内包カーボンナノチューブができることを見だして本発明に至った。

【0006】内包される物質としては、金属、超伝導体、半導体、磁性体、有機分子、気体、アルカリ金属等を選択する事ができる。

【0007】金属としては、例えば鉛、錫、銅、インジウム、水銀等の物質、超伝導体としては鉛、錫、ガリウム等の元素、半導体としてはシリコン、ゲルマニウム、砒化ガリウム、セレン化亜鉛、硫化亜鉛など、磁性体としてはサマリウム、ガドリニウム、ランタン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素及びその混合物等を用いる事ができる。また有機分子としてはナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン等の有機分子半導体及びシアニン色素、ベータカロチン等の有機色素分子を用いる事ができる。また気体としては弗化水素、メタン、エタン等の分子、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムを用いる事ができる。

【0008】用いるガス状の化合物としてはシラン、ジシラン、ゲルマン、ジクロルシラン、アルシン、フォスフィン、セレン化水素、硫化水素、トリエチルガリウム、ジメチル亜鉛、ヘキサフルオロタングステンなど、所望する元素の水素化物、塩化物、弗化物、アルコキシ化合物、アルキル化合物並びにその組み合わせを用いる事ができる。

【0009】本発明者等は、通常のカーボンナノチューブの先端は閉じていることに着目し（ネイチャー誌（Nature）、1992年、356巻、pp776-778）、異物質をカーボンナノチューブの先端との反応を経て導入するためには、カーボンナノチューブの先端を開くことが重要であることと考えた。カーボンナノチューブの先端を開く手段は、反応性のガスに接触して先端を選択的にエッチングする方法、カーボンナノチューブ先端に高電圧を印加しコロナ放電を起こし、先端を破壊する方法、反応性の高い液体と接触して先端をエッチングする方法などが考えられる。本発明は、以上のようなカーボンナノチューブの先端を開く反応と平行してあるいは反応後に、カーボンナノチューブの先端に異物質を蒸着して熱処理を行う、あるいは異物質を含むガ

ス状化合物を接触させる事により異物質内包カーボンナノチューブを作るという製造方法も同時に提供する。さらにカーボンナノチューブの先端とガス状の化合物の反応の際に光を照射すると異物質内包カーボンナノチューブがより容易に得られることを見いだした。

【0010】

【作用】カーボンナノチューブでは、入れ子状円筒の中心部にあるチューブは数オングストローム以上の直径であり、この部分には円柱状の空間がある。もし、この空間に別の異物質固体である、金属、超伝導体、半導体、および磁性体、あるいは有機分子や気体を導入して、異物質内包カーボンナノチューブを作ることができれば、カーボンナノチューブ自身をもつ材料特性以外に、複合材料として、あるいは内包物質自身のもつ特性を利用する材料として、カーボンナノチューブの応用分野が広がることが期待される。すなわち、カーボンナノチューブのもつ1次元性、構造の完全性、あるいはその形状などに起因する種々の新しい物性が期待される。例えば、ナノメートル領域で顕著になる量子サイズ効果現象を利用するデバイスの基本材料、あるいはカーボンナノチューブの構造の完全性に由来する高移動度の高速電子素子の基本材料などとして、次世代エレクトロニクス材料としての活用が期待される。しかし、このような新物質は、これまで実際に考えられたことも作られることもなかった。

【0011】発明者等は、カーボンナノチューブの先端には炭素5員環が存在しているので、5員環の活性点を利用して、異物質を反応させればカーボンナノチューブの先端が開いて、そこから異物質をカーボンナノチューブの中心にある穴に導入できるものと考え、いろいろな試行の結果本発明に至った。一方、カーボンナノチューブの側面は全て6員環でできているので、構造は完全性があり異物質を接触させても、カーボンナノチューブの構造は壊れない。また、入れ子構造を作る各々のチューブの層間には、異物質はインターカレーションして導入されない。これは、通常のグラファイトの場合には、各々の層の間は2次元（x-y面）に広がるグラファイト状炭素平面が、ファンデアワールス力で結ばれているが、層間隔はx-y面に垂直な方向にある程度自由に広がる。そのため、異物質が層間に導入することができて、インターカレート化合物をつくることができる。しかし、カーボンナノチューブの場合には、各々円筒形状をしたチューブは強固で、その円筒の径は構造的に固定され、層間隔はほとんど変化しない。このために、一般にはカーボンナノチューブの層間に、異物質が入るインターカレーション化合物はできない。しかしながら、カーボンナノチューブの中心にある中空の穴は、異物質が入れる大きさであるため、異物質が詰まった異物質内包カーボンナノチューブを形成することができる。

【0012】実際には、従来報告されているカーボンナ

ノチューブの合成方法に従い、最初にカーボンナノチューブを合成する。このカーボンナノチューブの先端に適当量の異物質を蒸着する。その後、加熱して異物質の溶融温度以上の温度で大気下でしばらく保つ。すると、カーボンナノチューブの先端は異物質と反応して破壊され、先端が開いたカーボンナノチューブが形成される。この開いた所から、カーボンナノチューブの中心にある中空の穴の中に、溶融状態異物質が流れ込んで異物質内包カーボンナノチューブが、形成されるものと考えられる。

【0013】異物質としては、カーボンナノチューブの中心の中空の穴は、5オングストローム程度以上の直径を有するので、金属、半導体、磁性体など様々な物質およびその混合物を用いることができる。用いるカーボンナノチューブとしては、一番内側のチューブの内径が種々のものを使用する事ができるが、ナノメートル領域で生じる現象を利用する量子デバイス材料の観点からは、カーボンナノチューブの中心にある中空の穴径が10ナノメートル以下のカーボンナノチューブを用いることが望ましい。

【0014】ガス状化合物と接触させて金属を内包させる場合、使用するガス状化合物としては、水素化合物が良い事が解った。これは、異物質内包カーボンナノチューブ生成中に発生する水素分子は容易に反応系外へと除外できるためである。

【0015】また、ガス状の化合物をカーボンナノチューブの先端と接触させる際に光を照射することにより、より反応が促進され異物質内包カーボンナノチューブができ易いことを見いだした。用いる光の波長としては、200～400ナノメートル領域のものが望ましい。こ

れは、これより短波長であるとカーボンナノチューブが光照射中に損傷を受けるし、またこれより長波長であるとガス状化合物とカーボンナノチューブの先端との反応を十分に促進することができないからである。

【0016】

【実施例】

(実施例1) 以下に本発明の実施例を図によって説明する。実験に用いたカーボンナノチューブは500 Torrのヘリウム雰囲気で陰電極として直径10mmの炭素棒を使用し、また陽電極として6mmの炭素棒を使用して直流20Vで放電させることにより作った。このようにして作ったカーボンナノチューブを電子顕微鏡用の支持グリッド基板上に載せて真空蒸着機の中におき、電子線蒸着法により鉛を毎秒5オングストロームの蒸着速度で50ナノメートルの膜厚に蒸着した。この状態を電子顕微鏡で観察すると、カーボンナノチューブの先端および側壁に鉛が粒子状に付着しているのが観測されたが、カーボンナノチューブの中には異物質は入っていなかった。その後、この基板を大気下で加熱炉に入れて350℃で30分加熱した。その後、再び透過電子顕微鏡で観察すると、図1に示すように先端から鉛2がカーボンナノチューブ1の一番内側の直径20ナノメートルを有するチューブの中に入って、鉛2を内包した異物質内包カーボンナノチューブができていることが確認された。

【0017】(実施例2) 実施例1と同様、鉛のかわりに錫、銅、サマリウムを用いて実験を行った。この結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

実施例	物質	温度	時間
1	鉛	350℃	30分
2	錫	270℃	30分
3	銅	1100℃	60分
4	サマリウム	1200℃	30分
5	ナフタレン (抵抗加熱)	150℃	90分
6	弗化水素	100℃	120分 (接触)
7	ナトリウム (酸素暴露後に 蒸着)	150℃	30分 (アルゴン中)

【0019】(実施例5) 実施例1と同様の実験を有機分子としてナフタレンを用いておこなった。グリッド基板上に置いたカーボンナノチューブにナフタレンを抵抗加熱法で50ナノメートル蒸着した。この基板を加熱炉で150℃で加熱処理した後、透過電子顕微鏡観察したところ、ナフタレンがカーボンナノチューブの一番内側だけに入った有機分子内包カーボンナノチューブが確認された。

【0020】(実施例6) 実施例1と同様の実験を気体として弗化水素を用いておこなった。グリッド基板上に置いたカーボンナノチューブにフッ化水素1時間100℃で接触させた。この基板を透過電子顕微鏡観察したところ、フッ化水素がカーボンナノチューブの一番内側だけに入った気体内包カーボンナノチューブが確認された。

【0021】(実施例7) 実施例1と同様の実験をアルカリ金属としてナトリウムを用いておこなった。ナトリウムは空气中で酸素と容易に反応するため、あらかじめナトリウムを装備したアーク放電装置によってカーボンナノチューブを作り、その後電極間に直流高電圧を5秒だけ印加して炭素電極とカーボンナノチューブとの間にコロナ放電を起こさせた。この後あらかじめ導入してあったナトリウムを抵抗加熱法で50ナノメートル蒸着した。この状態でカーボンナノチューブをアルゴン雰囲気中150℃で加熱処理した後、透過電子顕微鏡観察したところ、ナトリウムがカーボンナノチューブの一番内側だけに入ったアルカリ金属内包カーボンナノチューブが確認された。

【0022】(実施例8) カーボンナノチューブは欠陥

の無いグラファイトシートを丸めた形状をしており、炭素6員環以外の構造を含まないため極めて完全性の高い結晶である。内径の比較的小さなカーボンナノチューブにおいてはその半径方向に炭素の $\pi$ 軌道によるダングリングボンドが出ておりグラファイトで知られる $sp^2$ 型結合よりもダイヤモンドで知られる $sp^3$ 型結合に近くなっている。この内側のダングリングボンドは不安定な気体分子に対する吸着サイトとなり、また分子の分解に対する触媒作用をもつと考えられる。従ってチューブ内に適当な半導体形成のためのガスを導入すれば分解が促進され、また分解、吸着する異物質の位置もカーボンナノチューブの形状に従って配列すると考えられる。また推積する半導体の最大径および径の均一性、精度はチューブの内側の完全性によって決定されるため、チューブの内側形状に従ったナノメートルサイズの半導体が形成できることになる。

【0023】カーボンナノチューブ内にシリコン結晶を作製した例について説明する。実験に用いたカーボンナノチューブは500 Torrのヘリウム雰囲気中で陰電極として直径10mmの炭素棒を使用し、また陽電極として6mmの炭素棒を使用して直流20Vで放電させることにより作った。陰電極に体積した炭素の堆積物の中心部分から収率約30%でカーボンナノチューブを取り出した。この様にして作った内径約2ナノメートルのカーボンナノチューブを熱処理炉中に置き、まず真空排気装置によって10-7 Torrまで排気する。その後水素ガスを1 Torrになるまで導入し炉内を1000℃に設定して2分間放置する。再び炉内を10-7 Torrまで排気したのち炉の温度を750℃とし、ジシランを50

30

40

50

Torr導入して30分間処理した。ここでジシランは水素処理によって開管したカーボンナノチューブ内に入ったのち、熱分解してシリコン固体結晶を生ずる。ここでは開管させるために水素を用いたが、水素よりも活性度の高い原子状水素を用いれば1000℃よりもずっと低温で同じ効果があると考えられる。ジシラン分解に伴って生成する水素はカーボンナノチューブ端あるいは壁面から放出されている。従って処理後に得られた内側の物質はシリコンそのものであり、チューブの内径に従って作成されたシリコン半導体による一次元細線ができる。作成後に透過電子顕微鏡で観測したところ、カーボンナノチューブの一番内側のチューブだけに異物質であるシリコンが導入された異物質内包カーボンナノチューブができていたことが確認された。なお透過電子顕微鏡観察によれば内包しているシリコンの格子定数は3次元バルクのそれに比べて若干大きかった。これはカーボンナノチューブ内側のダングリングボンドの間隔がシリコン結晶の格子定数を変化させたためだと考えられる。

【0024】シリコン内包カーボンナノチューブを集めてアルゴンイオンレーザ(5145オングストローム)の光によって励起したところ、強い赤外の発光が得られた。3次元バルクシリコンではその間接遷移型のバンド構造から発光は禁止されているが、細線にすることによってその禁止則が破られ強い発光が得られたと考えられる。またカーボンナノチューブを基板としているために3次元バルクとは異なる結晶構造や格子定数をもつために更にこの禁止則がゆるやかになったと考えらる。

【0025】(実施例9) 実施例8と同様の実験をトリエチルガリウムとアルシンについて行った。グリッド基板に載せたカーボンナノチューブを反応容器に入れ、一度10-6Torrに排気してからグリッド基板上のカーボンナノチューブの温度を620℃に上げ、トリエチルガリウムとアルシンを別々の導入口から量論比で1:3になるように調整しながら導入し、50Torrに保った。この状態で20分反応させた後、透過電子顕微鏡で観測したところ、カーボンナノチューブの一番内側のチューブだけに異物質である砒化ガリウムの含まれる異物質内包カーボンナノチューブができていたことが確認された。なおこの場合電子線回折で調べた砒化ガリウムの格子定数はバルクで知られている5.65オングストロームより大きく、導入したガス反応時に発生するメチル基あるいはメタンが含まれているものと予想される。

【0026】(実施例10) 実施例9と同様の実験を、反応中に210ナノメートルの光を照射しながらおこなった。その結果、実施例9で620℃必要だったのと同じ結果が350℃で得られた。

【0027】(実施例11) カーボンナノチューブは従来知られているグラファイトシートをまるめた形状をしており、カーボンナノチューブ軸方向の電気伝導度は、グラファイトの類推から極めて高いと考えられる。また

カーボンナノチューブの結晶の完全性もそのキャリアの移動度を大きく増加させると考えられる。

【0028】本発明で得られる異物質内包カーボンナノチューブの中心に配置された金属は、最も内側の炭素円筒との間で電荷の移動を行うため、カーボンナノチューブに本来はもたない高いキャリア濃度を持たせる事ができる。異物質内包カーボンナノチューブにかようにして誘起されたキャリア(電子又は正孔)は、カーボンナノチューブ結晶の完全性から高い移動度をもち、従ってキャリア濃度と移動度の積に関係する電気伝導度は極めて高くなると予測される。現在のLSI配線にはアルミニウム或いはその合金が用いられているが、銅を用いれば室温で約1/2の抵抗となる。本発明による異物質内包カーボンナノチューブではその電気抵抗は銅の1/10以下になると予想される。

【0029】またカーボンナノチューブの軸方向の結合はダイヤモンドと同様の結合になっておりその結合力は極めて高い。従って歪み、温度(通常の電気部品使用範囲での)による炭素原子の拡散、移動、破壊はほとんどありえないと予想される。また中心金属部とキャリア誘起されたカーボンナノチューブとの電気抵抗を比べるとカーボンナノチューブの方がはるかに低いので大部分の電流はカーボンナノチューブ上を流れる。従って金属の抵抗による発熱やエレクトロマイグレーション、ストレスマイグレーションも防げると予測される。

【0030】図2は金属内包カーボンナノチューブによって電極間を配線した例を示したものである。外部測定器との接続を行うための基板21上の鉛を用いた大きな金属電極22、23の上にアーク放電装置にて作製したカーボンナノチューブ24(内径約10ナノメートル、外径約15ナノメートル)を配置する。実際にはカーボンナノチューブを分散した有機溶媒を鉛電極22、23をもつ基板21上に塗布乾燥させたのち、真空走査トンネル顕微鏡中に導入し、真空走査トンネル顕微鏡の針の移動および電界の印加によってカーボンナノチューブを移動させ図2のように所望の位置に置く。この後基板を真空熱処理装置に移動し、はじめに酸素を10Torr導入して300℃2分間処理し、その後再び真空にして350℃、20分間の熱処理を行う。この処理によって鉛電極22、23は融液状となりナノチューブ内側に侵入する。室温にもどせば内側金属と電極とが接着され配線が出来上がる。なおここではカーボンナノチューブ開管の為に酸素ガスを用いたが、酸素よりも活性度の高いオゾンを用いれば開管に必要な処理温度は更に低くできると考えられる。

【0031】この様にして得られた回路の電極間の抵抗は、同様の基板上にアルミニウムを1000オングストローム幅で蒸着したものと同様であり、鉛内包カーボンナノチューブのサイズはアルミニウムの場合より1桁小さい事を考えると本発明の鉛内包カーボンナノチューブ

10

20

30

40

50



の抵抗ははるかに低い事が解る。また鉛内包カーボンナノチューブの場合には大電流密度印加による劣化も見られなかった。更にこの配線を液体ヘリウム温度(4.2 K)まで下げたところ、抵抗は急激に低下し、配線部分が超伝導状態になった。内包金属である鉛が超伝導状態になったと考えられる。

【0032】(実施例12)カーボンナノチューブはその内径が極めて小さく通常5~10ナノメートルであり、このサイズは通常の磁性体の磁区の大きさによりもずっと小さく、従って磁性体内包カーボンナノチューブは、いわゆる単磁区微粒子と考えられ、磁化に対して磁区10の移動を伴わず、大きな保持力が得られる。また磁性体内包カーボンナノチューブの軸を垂直方向に並べれば、その異方性から極めて高密度の垂直磁気記録媒体ができると考えられる。

【0033】なおカーボンナノチューブの内径が1~2ナノメートルになると磁性元素のスピンが熱的擾乱を受けていわゆる超常磁性となって保磁力が失われるので、磁性を使う記録材料として用いる場合は10ナノメートル程度の内径のカーボンナノチューブを原料として使うのが望ましい。

【0034】図3はガラス基板31上に磁性体内包カーボンナノチューブとしてガドリニウムとコバルトを含む異物質内包カーボンナノチューブを並べた磁性薄膜である。カーボンナノチューブにガドリニウムを蒸着したのち1350℃で熱処理し、その後更にコバルトを蒸着して1600℃で熱処理を行う。この後遠心分離によって一定の重さのナノチューブを分離し有機溶媒に分散させる。この後ガラス基板上に磁場をかけながら磁性体内包カーボンナノチューブ32を含む溶媒を塗布・乾燥させ

＊磁性薄膜を得た。この薄膜について磁化の大きさを測定したところ通常のGdCo<sub>2</sub>の2倍の磁化が得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明は、異物質をカーボンナノチューブの中心にある中空の穴に詰め込んだ、異物質内包カーボンナノチューブという新物質ならびにその製法を提供するものであり、このような物質は、ナノメートル領域で生じる量子サイズ現象を使うデバイスの基本材料、あるいはカーボンナノチューブの構造の完全性を反映した非常に高い移動度をもつ電子素子、高密度の記録材料の基本素子として、新しいエレクトロニクス素材としての活用が期待され、また化学工業的側面においても新素材としての応用が期待でき、その工業的有用性は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の異物質内包カーボンナノチューブを示した図である。

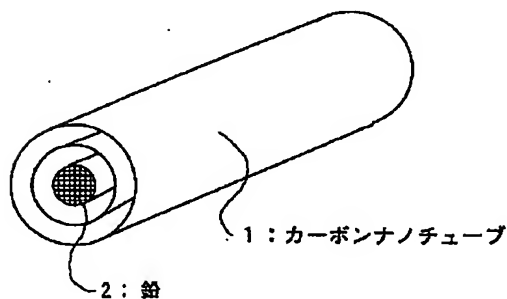
【図2】本発明による金属内包カーボンナノチューブを鉛電極間の配線材料として使用した図

【図3】本発明による磁性体内包カーボンナノチューブを基板上に並べて磁気記録材料として使用した図

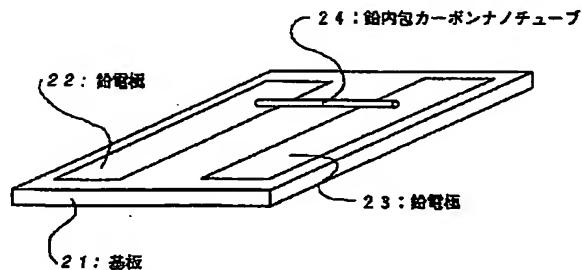
【符号の説明】

- 1 カーボンナノチューブ
- 2 鉛
- 21 基板
- 22 鉛電極
- 23 鉛電極
- 24 鉛内包カーボンナノチューブ
- 31 基板
- 32 磁性体内包カーボンナノチューブ

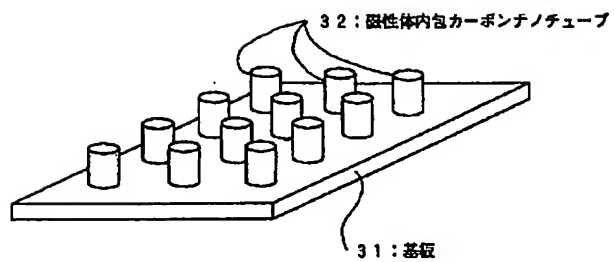
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 39/00

識別記号

ZAA Z 9276-4M

片内整理番号

FI

技術表示箇所